

Requested document:	EP0112196 click here to view the pdf document
---------------------	---

Blend of polymers, its preparation and its application to the manufacture of components of electrochemical reactors

Patent Number: ☐ [US4493917](#)
Publication date: 1985-01-15
Inventor(s): BAILLEUX CHRISTIAN (FR); BERNARD MICHEL (FR); DUPONT BERNARD (FR); LOZACH GUY (FR); MATA JEAN-PIERRE (FR)
Applicant(s): ELECTRICITE DE FRANCE (FR)
Requested Patent: ☐ [EP0112196](#), [B1](#)
Application Number: US19830548532 19831103
Priority Number (s): FR19820018408 19821103
IPC Classification:
EC Classification: [C08L81/02](#), [C08L81/06](#), [C25B9/00](#)
Equivalents: CA1226714, DE3368435D, ☐ [FR2535332](#), ☐ [JP59098163](#)

Abstract

The present invention relates to a plastic blend of polymers, capable of being injected and extruded, the process for producing it and its applications. This blend is produced by extrusion of a matrix of heat-stable material consisting of a polysulfone resin or polyphenylene sulfide and of a filler of a fluorocarbon polymer resin, the extrusion producing a network of interconnected and inter-penetrated fibers of filler within the matrix. This blend can be employed in an aggressive environment and at a high temperature, particularly for the manufacture of components of electrochemical reactors such as electrolysis cells.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 112 196
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 83402121.4

(51) Int. Cl.³: C 08 L 81/00

(22) Date de dépôt: 28.10.83

(30) Priorité: 03.11.82 FR 8218408

(43) Date de publication de la demande:
27.06.84 Bulletin 84/26(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE(71) Demandeur: ELECTRICITE DE FRANCE Service National
2, rue Louis Murat
F-75008 Paris(FR)(72) Inventeur: Bailleux, Christian
31, villa Curial
75019 Paris(FR)(72) Inventeur: Bernard, Michel
14, rue du Pr. Ramond
60700 Pont-Ste-Maxence(FR)(72) Inventeur: Dupont, Bernard
Place des trois rois
Nogent s/oise 60100 Creil(FR)(72) Inventeur: Lozach, Guy
28 avenue Marie-Amélie
60500 Chantilly(FR)(72) Inventeur: Mata, Jean-Pierre
167, rue de la Convention
75015 Paris(FR)(74) Mandataire: Ahner, Francis et al,
CABINET REGIMBEAU 26, avenue Kléber
F-75116 Paris(FR)

(54) Alliage de polymères, sa préparation et son application à la fabrication d'éléments de réacteurs électrochimiques.

(57) La présente invention concerne un alliage plastique de polymères, injectable et extrudable, son procédé d'obtention et ses applications.

Cet alliage est obtenu par extrusion d'une matrice de matière thermostable, constituée par une résine polysulfone ou polysulfure de phénylène et d'une charge de résine polymère fluorocarbonée, l'extrusion développant un réseau de fibres de charge interconnectées et interpénétrées au sein de la matrice.

Cet alliage est utilisable en milieu agressif et à haute température, notamment pour la fabrication de composants de réacteurs électrochimiques, tels que cellules électrolytiques.

EP 0 112 196 A1

Alliage de polymères, sa préparation et son application
à la fabrication d'éléments de réacteurs électrochimiques.

La présente invention concerne un nouvel alliage de polymères, sa préparation et son application à la fabrication d'éléments de réacteurs électrochimiques. L'invention concerne notamment l'application de cet alliage de polymères à la fabrication de cadres pour cellules électrolytiques alcalines fonctionnant à haute température, en particulier destinées à assurer l'électrolyse alcaline de l'eau.

La présente invention permet de réaliser des cadres pour l'empilement filtre presse d'un électrolyseur par exemple destiné à assurer une électrolyse alcaline et plus particulièrement l'électrolyse alcaline de l'eau à haute température.

Les cadres constituent l'ossature de l'électrolyseur et contiennent l'électrolyte. Ils doivent assurer l'étanchéité au liquide et aux dégagements gazeux en surpression par rapport au milieu ambiant. Ils assurent la mise en place géométrique des éléments de la cellule, tels que les électrodes et le diaphragme. En particulier, ils définissent l'écartement entre ces composants.

Les cadres permettent en outre la circulation des fluides vers l'intérieur et vers l'extérieur des cellules au moyen d'orifices précisément calibrés. Ils assurent donc la distribution du fluide à l'entrée et la collecte des émulsions en sortie.

Enfin, les cadres doivent assurer l'isolement électrique des électrodes adjacentes.

L'ensemble de ces caractéristiques fonctionnelles doit être maintenu pendant toute la durée de vie de l'installation, dans l'environnement agressif constitué par l'électrolyte concentré et chaud (par exemple: 80 000 heures dans la potasse à 40 %, à une température de l'ordre de 120°C, sous une pression interne d'oxygène et d'hydrogène de 30 à 60 bars).

Dans l'état actuel de la technique, on ne trouve pas d'installation industrielle permettant d'atteindre de hautes températures de l'ordre de 120°C en potasse concentrée. Diverses solutions ont cependant déjà été
5 proposées pour la réalisation de tels cadres. Elles emploient généralement des polymères fluorés dont les inconvénients multiples condamnent ces solutions. Les polymères fluorés présentent en effet un fluage important. Leur mise en forme en série industrielle par injection
10 se révèle impraticable dans l'état de l'art actuel même pour des dimensions moins importantes que celles qui sont envisagées. Leur coefficient de dilatation est d'un ordre de grandeur plus important que celui des électrodes à maintenir ce qui pose des problèmes mécaniques. L'évo-
15 lution de la géométrie par relaxation après injection produit des déformations incompatibles avec la fonction d'injecteur de fluide.

La solution proposée dans le cadre de la présente invention repose sur l'élaboration d'un alliage de
20 polymères. Il s'agit d'incorporer, sous forme d'une structure adéquate, un polymère fluoré chimiquement inerte et hydrophobe à une matrice de polymère thermostable. Le polymère thermostable apporte au composé ses propriétés mécaniques, tandis que le polymère fluoré hydrophobe
25 constitue une barrière anticorrosion en bloquant la pénétration de la solution agressive. La structure de la dispersion de polymère fluoré dans la matrice doit être organisée de façon telle qu'elle se comporte vis-à-vis de l'agent agressif comme le ferait une phase continue
30 du même matériau, de façon à constituer un écran en surface, quelle que soit l'orientation de la face laissée en regard du milieu réactif.

L'alliage de polymères selon l'invention est caracté-
risé en ce qu'il est obtenu par extrusion et/ou injection à
une température comprise entre environ 250°C et environ
320°C, d'une matrice de matière thermostable constituée
5 par une résine polysulfone ou polysulfure de phénylène
et d'une charge de résine polymère fluorocarbonée, l'ex-
trusion et/ou l'injection développant un réseau de fibres
de charge inter-connectées et interpénétrées au sein de la
matrice.

10 Conformément à la présente invention, le procédé de
préparation d'un tel alliage de polymère, par exemple en
vue de fabriquer des éléments de réacteurs électrochimiques,
est caractérisé en ce que l'alliage de polymères est obtenu
15 entre environ 250 et environ 320°C d'une résine polysulfure
de phénylène et d'une charge de résine polymère fluoro-
carbonée.

Les alliages de polymères conformes à la présente
invention résistent de façon satisfaisante à l'attaque par
20 l'électrolyte alcalin tout en présentant des caractéristi-
ques thermomécaniques très favorables. Ces caractéristiques
sont le module en traction et en compression instantanées,
et la résistance au fluage. Par ailleurs, des éléments de
réacteurs électrochimiques, tels que des cadres, peuvent
25 être produits en série industrielle à bas coût par un pro-
cédé d'injection sous pression d'un tel alliage de poly-
mères.

En outre, les éléments tels que les cadres conformes
à la présente invention ne demandent pas d'usinage supplé-
30 mentaire, ce qui est un avantage décisif pour le coût de
réalisation. La fidélité de reproduction est excellente et
permet de confier aux pièces produites des fonctions
requérant une tolérance de réalisation serrée, sans in-
cidence sur le coût. Le retrait au refroidissement est
35 très inférieur à celui des matières fluorées.

Il convient enfin de noter que la géométrie des éléments tels que les cadres selon l'invention est définie avec précision et n'est pas sensible à l'élévation de température. Le coefficient de dilatation de tels éléments est comparable à celui des électrodes, ce qui simplifie la conception de l'électrolyseur ou de l'accumulateur. Enfin, le matériau ainsi obtenu est beaucoup moins fragile que les matériaux de base, ce qui permet de s'affranchir de précautions spéciales pour l'assemblage des différentes pièces des cellules électrolytiques et des réacteurs électrochimiques en général.

D'autres caractéristiques de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée faite ci-après.

La matrice des alliages de polymères selon l'invention est constituée par une résine polysulfone (PSU) ou polysulfure de phénylène (PPS). A titre d'exemple de résines PSU, on mentionnera la résine commercialisée par la Société Union Carbide sous la dénomination "UDEL 1700" qui conduit à des résultats tout à fait satisfaisants, si on se limite à des gammes de températures d'utilisation avoisinant 120°C. Dans la pratique, il est apparu que l'utilisation de résine polysulfure de phénylène permet d'atteindre des gammes d'utilisation supérieures à 150°C. A titre d'exemple particulier de telles résines PPS, on mentionnera la résine commercialisée par la Société Phillips sous la dénomination "RYTON P4".

Conformément à la présente invention, l'alliage de polymères est obtenu par extrusion et/ou injection d'une telle matrice et d'une charge de résine polymère fluorocarbonée. Une telle charge peut être choisie parmi les résines

de polytétrafluoroéthylène, telles que la résine commercialisée par la Société PCUK sous la dénomination "SOREFLON 71", ou encore parmi des dispersions de copolymères fluorés fusibles, tels que du polyfluoroéthylène, poly(éthylène/propylène)perfluoré ou du polyperfluoroalkoxy.

L'extrusion, effectuée à une température sensiblement comprise entre environ 250°C et environ 320°C, développe, du fait des forces de cisaillement engendrées, un réseau de fibres de charge inter-connectées et intimement interpénétrées au sein de la matrice. On obtient ainsi un alliage dont les deux phases sont morphologiquement continues. Un échantillonnage d'alliages de taux allant d'environ 5 % jusqu'à environ 40 % en poids a été réalisé avec la même structure maillée, avec un maillage de plus en plus serré lorsque le taux est augmenté. Le voile présenté en surface constitue un écran protecteur contre l'agression de la potasse. Dans la pratique on a constaté qu'il n'est pas indispensable que ce voile se présente comme une surface rigoureusement continue, à condition que la maille du treillis soit suffisamment dense pour que le voile hydrophobe apparaisse comme virtuellement impénétrable à l'échelle des phénomènes capillaires.

Les essais de corrosion pratiqués sur un millier d'heures confirment la démarche théorique. Les propriétés mécaniques de la matrice ne sont nullement altérées par l'incorporation de la charge. Bien au contraire, alors que le PPS est un matériau fragile et cassant, on a constaté que l'incorporation de la charge fluorocarbonée stabilise le matériau, ce qui a été mis en évidence par la sollicitation en flexion. Par ailleurs,

on observe de façon surprenante une amélioration sensible des propriétés mécaniques en traction sur les alliages de PPS, par rapport au témoin non allié. Pour des taux de charge modérés, le module de traction est nettement renforcé. L'amélioration la plus spectaculaire porte sur les caractéristiques à la rupture, en contrainte et en allongement. Cette amélioration peut être au moins partiellement attribuée à la meilleure maîtrise de la mise en forme de l'alliage par rapport au matériau non allié.

La technique mise en oeuvre du procédé selon l'invention consiste en une extrusion du mélange, suivie d'injection. Il est donc possible de réaliser en série des pièces de forme complexe comportant des profils, canaux, éléments de circulation de fluide, emboîtements, ergots de mise en place, etc., au faible coût qui est celui de l'injection des thermoplastiques usuels.

On indiquera ci-après à titre d'exemple non limitatif un mode de mise en oeuvre particulier de l'invention.

1) mélange au mélangeur rapide (tel que PAPENMEIER) des constituants suivants :

- poudre de polysulfure de phénylène PPS (Ryton P4)
- poudre de polytétrafluoroéthylène tel que (SOREFLON 71)
- poudre de stéarate de zinc par exemple (STAVINOR ZNE de la Société Rousselot)

L'addition au mélange d'un lubrifiant interne, tel que le stéarate de zinc, facilite la prise de vis au niveau de l'extrusion du granulat sans influencer les propriétés des pièces obtenues.

Le mélange peut comporter d'environ 5 à environ 40 pourcent en poids de charge fluorocarbonée.

Les mélanges contenant d'environ 20 à environ 40 %
ont conduit aux meilleurs résultats.

Cette opération peut durer de l'ordre de 10 minutes.

Le mélange est ensuite séché dans une étuve
5 ventilée à 120°C avant extrusion.

2) extrusion

Le mélange est extrudé sur une extrudeuse.

Lorsqu'une extrudeuse à vis est utilisée on pourra,
bien que les conditions opératoires puissent dépendre
10 du matériel utilisé, se référer par exemple aux conditions
suivantes non limitatives, relatives à une extrudeuse
Samafor 45 à vis bi-étagée de diamètre 45 mm, et de
longueur 28 D :

- zone 1 = 300°C
- 15 - zone 2 = 300°C
- zone 3 = 300°C
- zone 4 = 300°C
- filière : 300°C

vitesse de rotation de 30 à 40 tours/minute pour un débit
20 de 10 à 15 kg/h. Le jonc obtenu passe dans un granulateur.

Dans la pratique, il s'est avéré avantageux
d'effectuer l'extrusion entre environ 250°C et environ
320°C pour le PPS et entre environ 250°C et environ 300°C
pour le PSU.

25 3) injection

Les conditions opératoires dépendent du matériel
utilisé. A titre d'exemple, on décrit un des procédés
qui donne satisfaction sur une presse "ARBURG ALLROUNDER"
à vis de 20 mm de diamètre et 30 cm de largeur, à deux
30 corps de chauffe et buse thermorégulée :

- zone 1 = 320°C

- zone 2 = 305°C

- buse = 245°C

Température du moule = 90°C

5 Pression = 1350 bars

Cycle d'injection = (temps total 55s)

Fermeture = 1s

Injection et maintien : 7s

Dosage (repère 4,8 ; 300 tours/min.) = 10s

10 Refroidissements = 46s

Ouverture = 1s.

Il est clair que les températures d'injection peuvent subir quelques variations. C'est ainsi que des résultats tout à fait satisfaisants sont par exemple obtenus pour des températures d'injection de valeurs approximatives suivantes :

	corps de chauffe	buse	moule	pression hydraulique
PPS	250-320°C	250-280°C	env. 135°C	90 bars
20 PS	340-410°C	env. 290°C	env. 90°C	90 bars

Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée aux exemples particuliers indiqués ci-dessus, mais il est parfaitement possible, sans pour autant sortir du cadre de l'invention, d'en imaginer un certain nombre de variantes d'exécution. L'invention s'applique en particulier à la réalisation de tout type d'articles moulés par injection à partir de l'alliage de polymères décrit.

REVENDICATIONS

1.- Alliage de polymères, caractérisé en ce qu'il est obtenu par extrusion et/ou injection à une température comprise entre environ 250°C et environ 320°C, d'une matrice de matière thermostable constituée par une résine polysulfone ou polysulfure de phénylène et d'une charge de
5 résine polymère fluorocarbonée, l'extrusion et/ou l'injection développant un réseau de fibres de charge interconnectées et interpénétrées au sein de la matrice.

2.- Alliage de polymères selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge de résine polymère fluorocarbonée est constituée par du polytétrafluoroéthylène.
10

3.- Alliage de polymères selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge de résine polymère fluorocarbonée est constituée par une dispersion de copolymères fluorée fusibles tels que du poly(éthylène/propylène)perfluoré ou du polyperfluoroalcoxy.
15

4.- Alliage de polymères selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la charge de résine polymère fluorocarbonée est présente à raison d'environ 5
20 à environ 40 % en poids et de préférence d'environ 20 à environ 40 % en poids.

5.- Alliage de polymères selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient en outre un lubrifiant interne, tel que du stéarate de zinc.

25 6.- Procédé de préparation d'un alliage de polymères selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on réalise l'extrusion et/ou l'injection à une température comprise entre environ 250°C et environ 320°C d'une matrice de matière thermostable constituée par une résine polysulfone ou polysulfure de phénylène et d'une charge de résine
30 polymère fluorocarbonée, l'extrusion et/ou l'injection développant un réseau de fibres de charge interconnectées et interpénétrées au sein de la matrice.

7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'alliage de polymères est obtenu par extrusion et/ou injection à une température comprise entre 250 et environ 320°C d'une résine polysulfure de phénylène et d'une charge de résine polymère fluorocarbonée.

8.- Procédé selon la revendication 6; caractérisé en ce que l'alliage de polymères est obtenu par extrusion et/ou injection à une température comprise entre environ 250 et environ 300°C d'une résine polysulfone et d'une charge de résine polymère fluorocarbonée.

9.- Application de l'alliage de polymères selon l'une des revendications 1 à 5 à la fabrication d'éléments de réacteurs électrochimiques, en particulier de cadres pour cellules électrolytiques alcalines fonctionnant à haute température, notamment destinées à assurer l'électrolyse alcaline de l'eau.

10.- Application selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'on injecte dans un moule un mélange de polysulfure de phénylène et d'une résine polymère fluorocarbonée à une température comprise entre environ 250 et environ 320°C.

11.- Application selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'on injecte dans un moule un mélange d'une résine polysulfone et d'une résine polymère fluorocarbonée à une température comprise entre environ 250 et environ 300°C.

12.- Application de l'alliage selon l'une des revendications 1 à 5, à la fabrication de profils pleins ou creux par extrusion.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0112196
Numéro de la demande

EP 83 40 2121

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 7)
Y	FR-A-2 226 438 (KLEBER) * revendications 1-4 *	1	C 08 L 81/00
Y	--- US-A-3 567 666 (C. BERGER) * revendication 1 *	1	
A	--- US-A-4 075 158 (H.D. COALE) * revendication 1 *	1	
A	--- US-A-3 487 454 (A.L. OATES) * revendication 1 *	1	

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 7)
			C 08 L B 29
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22-02-1984	Examineur DEPIJPER R.D.C.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	